

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-178901

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| G 0 2 B 1/04 | | | G 0 2 B 1/04 | |
| C 0 8 G 77/04 | N U A | | C 0 8 G 77/04 | N U A |
| G 0 2 B 3/00 | | | G 0 2 B 3/00 | B |
| 6/00 | 3 6 6 | | 6/00 | 3 6 6 |
| | 3 9 1 | | | 3 9 1 |
| 審査請求 有 請求項の数27 O L (全 13 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-339530

(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

(71) 出願人 595083903

宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

(71) 出願人 591006003

株式会社トリケミカル研究所

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

(72) 発明者 宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

(72) 発明者 木曾 幸一

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

株式会社トリケミカル研究所内

(74) 代理人 弁理士 宇高 克己

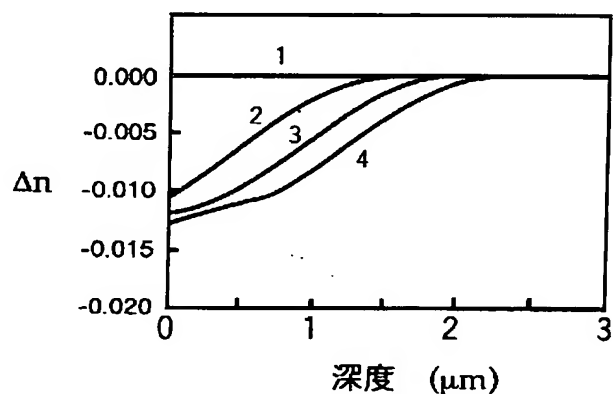
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 屈折率分布型光学材料、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 屈折率分布型の光学材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、位置によって屈折率が異なる屈折率分布型光学材料。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、位置によって屈折率が異なることを特徴とする屈折率分布型光学材料。

【請求項2】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料。

【請求項3】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ二次関数的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料。

【請求項4】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が段階的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料。

【請求項5】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料がプラスチックからなることを特徴とする請求項1～請求項4いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項6】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料が、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとの反応・重合物からなることを特徴とする請求項1～請求項5いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項7】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料が、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合体との反応物からなることを特徴とする請求項1～請求項5いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項8】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料が、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合体との混合物からなることを特徴とする請求項1～請求項5いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項9】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料が主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂からなることを特徴とする請求項1～請求項5いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項10】 フォトブリーチングを起こし得る原子団は重合体の主鎖及び／又は側鎖にあることを特徴とする請求項1～請求項9いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項11】 フォトブリーチングを起こし得る化合物は、分子内でフォトブリーチングが起きる構造を持つものであることを特徴とする請求項6～請求項8いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項12】 フォトブリーチングを起こし得る化合物は、光エネルギーを吸収して二重結合が切断され、環化が起き得る構造を持つものであることを特徴とする請求項6～請求項8いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項13】 フォトブリーチングを起こし得る化合物は、二重結合を持ち、更に前記二重結合が分子内で環

化し易い構造を有するものであることを特徴とする請求項6～請求項8いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項14】 フォトブリーチングを起こし得る化合物は、分子間でフォトブリーチングが起きる構造を持つものであることを特徴とする請求項6～請求項8いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項15】 フォトブリーチングを起こし得る化合物は、芳香族アルキレート、ヒドロ芳香族炭化水素系化合物、ビシクロヘプタン、カルボン酸誘導体、ノルボルナジエン誘導体、シクロオレフィン系化合物、高共役トロポロン系化合物、無色のアゾ系化合物、アントラセン及びその誘導体、アルデヒド類、ケトン類の群の中から選ばれる少なくとも一つ以上であることを特徴とする請求項6～請求項8いずれかの屈折率分布型光学材料。

【請求項16】 重合性モノマは、二重結合又は三重結合を有するものであることを特徴とする請求項6の屈折率分布型光学材料。

【請求項17】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項18】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が段階的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項19】 フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が段階的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項20】 フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項21】 フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項22】 フォトブリーチングを起こし得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項23】 フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合体とを混合し、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造

(3)

3

方法。

【請求項24】 フォトブリーチングを起こし得る主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂に、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項25】 波長が $0.2\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ の光を照射することを特徴とする請求項17～請求項24いずれかの屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項26】 $5\sim 700\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度の光を照射することを特徴とする請求項17～請求項25いずれかの屈折率分布型光学材料の製造方法。

【請求項27】 光照射される材料は $T_g - 55^\circ\text{C}\sim T_g + 55^\circ\text{C}$ (T_g はガラス転移温度)に保たれていることを特徴とする請求項17～請求項26いずれかの屈折率分布型光学材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば光ファイバ、複写機、ファクシミリ、LEDプリンタ、OHP等に使用される等倍型、拡大型、縮小型読み取りレンズ、波長選択透過板、視野選択フィルム、特に次世代各種液晶ディスプレイに使われるマイクロレンズアレイ、ホログラム、あるいはコンタクトレンズや眼鏡用レンズ、光収束あるいは分散型レンズ等に用いられる光学材料に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】近年、超高速度で大容量の情報を伝達する光通信の重要性は極めて大きい。日本においては、光ファイバが、既に、北海道から九州まで敷設されている。しかし、これが拡張され、各家庭までネットワーク化される為には、各種の問題が有る。

【0003】例えば、これまでの石英ガラス製の光ファイバには、次のような問題が有る。先ず、石英ガラス製の光ファイバは脆く、折れ易い。又、直径が数 μm 程度のものしか作れていない。この為、光ファイバを接続したり、分岐が必要である。しかし、接続や分岐を多く必要とすると、その作業は大変である。ところで、石英ガラスに代わる光ファイバの材料としてプラスチックが提案されている。このプラスチック製の光ファイバは大口

$$n=n_0(1-a\cdot r^2)$$

径のものを作れることから、接続や分岐の作業は容易で*

但し、 n =光ファイバの中心部より半径 r 離れた位置での屈折率

n_0 =光ファイバの中心部での屈折率

a =光ファイバの屈折率分布定数

前記の図18と式(1)との対比から判る通り、これまでのGI型光ファイバは優れたものとは言えない。

【0008】又、屈折率が異なる二種類以上のポリマを混合することにより得た屈折率分布型の材料は、屈折率

4

*ある。かつ、柔軟性も有る。このようなことから、近年、その研究が盛んに行われている。

【0004】これまで開発されて来たステップインデックス(SI)型光ファイバを図17に示す。このSI型光ファイバはコア30とクラッド31とからなる。コア30の屈折率はクラッド31の屈折率よりも大きい。しかし、SI型光ファイバはパルス幅を短く出来ないで、大容量の情報を超高速で伝達することが出来ない。

【0005】これを克服するものとして、グレイテッドインデックス(GI)型光ファイバが提案された。尚、このGI型光ファイバは、図18に示される如く、ファイバの半径向に沿って連続した屈折率分布を有する。例えば、特開昭62-25705号公報では、屈折率及び反応比の異なる二種類以上のビニルモノマ、及び光重合開始剤を容器に入れ、光重合させることによって、図18に示される屈折率分布型の材料を得ている。特開平7-56026号公報では、光反応性の活性基を有する重合体Aと、この重合体Aより屈折率の低い化合物Bの拡散溶液とを用い、重合体Aの外周からその内部に化合物Bを拡散させ、外周部から中心部にかけて化合物Bの濃度が次第に減少した濃度分布を有する材料を得る。この後、光反応性の活性基と化合物Bとを反応させ、化合物Bを固定し、図18に示される屈折率分布型の材料を得ている。その他にも、特開昭62-209402号公報、特開平3-192310号公報、WO93/19505国際公開特許公報、特開平5-60931号公報、WO94/04949国際公開特許公報なども知られている。いずれも、二種類以上のポリマ(又はモノマ)をブレンドしたり、分散させたりして、図18に示される屈折率分布型の材料を得ている。

【0006】尚、GI型光ファイバをアレイ化し、レンズの長さ、物体面との距離を調整して正立等倍像を作ることができる。そして、マイクロレンズや光ファイバによるアレイ化した長尺状のレンズについては、特開昭62-25705号公報、特開平5-80981号公報、特開平3-174105号公報などに記載が有る。ところで、屈折率分布型の材料(光ファイバ)は、式(1)で表される屈折率分布曲線を有するものが理想的と言われている。

【0007】

(1)

分布にゆらぎが認められものが多い。かつ、透明性が低下する。更には、光散乱も起こり易い。しかも、連続製造が難しい為、長いものが得られ難い。又、ファイバの径が細いものでは、明るさが不足する。逆に、ファイバの径が大きいと、多数本のファイバを並べてアレイ化したもので得られる画像は、画像の重なり度合いが不均一となる。この結果、鮮明な画像が得られない。

【0009】この為、大スケールの液晶ディスプレイへ

(4)

5

の利用は難しい。従って、本発明は、屈折率分布型の光学材料を提供することを目的とする。又、フレキシブルで、大口径、かつ、長いものを得ることが出来る光学材料を提供することを目的とする。又、ファイバだけでなく、フィルム、板、その他どのような形状のものにも通用可能な光学材料を提供することを目的とする。

【0010】例えば、光ファイバ、マイクロアレイレンズ、光回路素子、液晶ディスプレイ、光IC、レーザプリンタ、ビデオカメラ等の光学素子、その他コンタクトレンズや眼鏡用レンズとして利用できる光学材料を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的は、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、位置によって屈折率が異なることを特徴とする屈折率分布型光学材料によって達成される。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料によって達成される。

【0012】或いは、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ二次関数的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料によって達成される。若しくは、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が段階的に変化してなることを特徴とする屈折率分布型光学材料によって達成される。

【0013】尚、上記のフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料は、フレキシブルな点から、プラスチック（樹脂、重合体）が好ましい。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団が主鎖及び／又は側鎖にある重合体が好ましい。例えば、フォトブリーチングを起こし得る化合物Aと重合性モノマBとの反応・重合物からなるプラスチック、フォトブリーチングを起こし得る化合物Aと重合体Cとの反応物からなるプラスチック、フォトブリーチングを起こし得る化合物Aと重合体Dとの混合物からなるプラスチックが挙げられる。更には、主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂も挙げられる。

【0014】ところで、フォトブリーチングを起こし得る化合物Aは、分子内でフォトブリーチングが起きる構造を持つもの、分子間でフォトブリーチングが起きる構造を持つものとに分けられる。例えば、光エネルギーを吸収して電子が分子内（原子団内）移動し、二重結合が切断され、環化が起き得る構造を持つ。あるいは、二重結合を持ち、更に前記二重結合が分子内（原子団内）で環化し易い構造を有する。このような化合物としては、例えば芳香族アルキレート、ヒドロ芳香族炭化水素系化合物、ピシクロヘプタン、カルボン酸誘導体、ノルボルナ

6

ジエン誘導体、シクロオレフィン系化合物、高共役トロポロン系化合物、無色のアゾ系化合物、アントラセン及びその誘導体、アルデヒド類、ケトン類等が挙げられる。

【0015】前記化合物Aと反応する重合性モノマBは、二重結合又は三重結合を有する。このような化合物としては、例えばビニル系化合物、アクリル系化合物、メタクリル系化合物等が挙げられる。この他にも、p-フェレンビスエチニルベンゼン、p-ジエチニルベンゼン、3, 3'-オキシジ(p-フェニレン)ビス2, 4, 5-トリフェニルシクロペンタジエノン等の多フェニル置換ポリフェニレン、或いはポリフェニレンエーテル化合物をDiels-Alder反応により得た透明な耐高温性重合体を用いることも出来る。

【0016】又、前記本発明の目的は、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。又、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が段階的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0017】又、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が段階的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0018】又、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0019】又、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を

(5)

7

得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトリソグラフィを起し得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトリソグラフィを起し得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0020】又、フォトリソグラフィを起し得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトリソグラフィを起し得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトリソグラフィを起し得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトリソグラフィを起し得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0021】又、フォトリソグラフィを起し得る化合物と重合体とを混合し、この後、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトリソグラフィを起し得る化合物と重合体とを混合し、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0022】又、フォトリソグラフィを起し得る主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂に、不均一的に光照射することを特徴とする屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化してなる屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。特に、フォトリソグラフィを起し得る主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂に、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする屈折率分布型光学材料の製造方法によって達成される。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の屈折率分布型光学材料は、フォトリソグラフィを起し得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、位置によって屈折率が異なることを特徴とする。特に、フォトリソグラフィを起し得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）してなることを特徴とする。或いは、フォトリソグラフィを起し得る原子団を有する材

8

料に対して光照射してなり、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ二次関数的に変化（減少または増加）してなることを特徴とする。若しくは、フォトリソグラフィを起し得る原子団を有する材料に対して光照射してなり、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）してなることを特徴とする。

【0024】尚、フォトリソグラフィを起し得る原子団を有する材料はプラスチックである。特に、フォトリソグラフィを起し得る原子団が主鎖及び／又は側鎖にある重合体である。例えば、フォトリソグラフィを起し得る化合物Aと重合性モノマBとの反応・重合物からなるプラスチック、フォトリソグラフィを起し得る化合物Aと重合体Cとの反応物からなるプラスチック、フォトリソグラフィを起し得る化合物Aと重合体Dとの混合物からなるプラスチックが挙げられる。更には、主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂も挙げられる。

【0025】フォトリソグラフィを起し得る化合物Aは、分子内でフォトリソグラフィが起きる構造を持つもの、分子間でフォトリソグラフィが起きる構造を持つものとに分けられる。例えば、光エネルギーを吸収して電子が分子内（原子団内）移動し、二重結合が切断され、環化が起き得る構造を持つ。あるいは、二重結合を持ち、更に前記二重結合が分子内（原子団内）で環化し易い構造を有する。このような化合物としては、例えば芳香族アルキレート〔例えば、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 2-ジメチルベンゼン〕、ヒドロ芳香族炭化水素系化合物〔例えば、1, 2-ジヒドロフラニクアンヒドライド、2-ピロン誘導体、4, 5-ジフェニル-2-ピロン誘導体、3-ヒドロキシフタル酸無水物、ヒドロキシクマリン〕、アントラセン及びその誘導体、ビシクロヘプタン、カルボン酸誘導体〔例えば、〔2, 2, 1, 0, 0〕2, 3-ジカルボキシレート〕、ノルボルナジエン誘導体、シクロオレフィン系化合物〔例えば、1, 5-シクロヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5, 5-トリメチルジエノン、1, 4-ジフェニルブタジエン、1, 6-ジフェニルヘキサトリエン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニルシクロヘキサジエン、1, 3, 5, 3, 8-ジメチルオクタジエン〕、高共役トロポロン系化合物〔例えば、γ-トロポロンメチル〕、無色のアゾ系化合物〔例えば、トリアゾロン〕、ケトン類〔例えば、アセトフェノン、ヘキサフルオロアセトン〕、アルデヒド類〔例えば、トリフルオロアセトアルデヒド〕等が有る。

【0026】化合物Aと反応する重合性モノマBは、二重結合又は三重結合を有する。このような化合物としては、例えばビニル系化合物〔例えば、スチレン、塩化スチレン、酢酸ビニル、α-メチルスチレン、p-クロロスチレン、アクリロニトリル、フェニル酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルナフタレン、塩化ビニリデン〕、アクリル系化合物〔例えば、アクリル酸エチル、アクリ

(6)

9

ル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリル酸パーフルオロアルキル、ジグリセリンテトラ（メタ）アクリレート〕、メタクリル系化合物〔例えば、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ブチル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、4-メチルシクロヘキシルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、1-フェニルシクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート〕等が挙げられる。

【0027】この他にも、p-フェレンビスエチニルベンゼン、p-ジエチニルベンゼン、3, 3'-オキシジ（p-フェニレン）ビス2, 4, 5-トリフェニルシクロペンタジエノン等の多フェニル置換ポリフェニレン、或いはポリフェニレンエーテル化合物をDielse-Alder反応により得た透明な耐高温性重合体を用いることも出来る。

【0028】又、本発明の屈折率分布型光学材料の製造方法は、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。あるいは、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料に対して、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）するよう光照射することを特徴とする。特に、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が段階的に変化（減少または増加、あるいはパルス状）するよう光照射することを特徴とする。

【0029】又、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合性モノマとを反応させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。

【0030】又、フォトブリーチングを起こし得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この

10

後、不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトブリーチングを起こし得る化合物を重合体に付加させ、主鎖及び／又は側鎖にフォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を得、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。

【0031】又、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合体とを混合し、この後、不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトブリーチングを起こし得る化合物と重合体とを混合し、この後、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。又、フォトブリーチングを起こし得る主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂に、不均一的に光照射することを特徴とする。特に、フォトブリーチングを起こし得る主鎖骨格にSiを持つシリコン系樹脂に、屈折率が中心位置から外側に向かってほぼ連続的に変化（減少または増加）するよう光照射することを特徴とする。

【0032】尚、本発明において、材料を、予め、所望の形状にしてから光照射（フォトブリーチング）しても良い。あるいは、材料を光照射（フォトブリーチング）してから所望の形状にしても良い。例えば、紫外線または可視光の照射（フォトブリーチング）により、屈折率が中心位置から外側に向かって減少してなる光学材料を得た後、これを延伸して光ファイバを得ることが出来る。あるいは、ファイバ状のものを得た後、紫外線または可視光を照射（フォトブリーチング）して、光ファイバを得るようにしても良い。

【0033】又、フィルム状のものを得た後、紫外線または可視光を照射（フォトブリーチング）して、マイクロレンズアレイを得ることが出来る。又、円板状、板状、或いは各種成形物に合った形状のものを得、そして位置によって照射時間や光強度を連続的（又は、不連続的）に変化させて照射（フォトブリーチング）し、目的に合った近眼、老眼、或いは遠近両用コンタクトレンズや眼鏡用レンズ、或いは光集束、光発散プラスチックレンズを得ることが出来る。

【0034】要するに、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を、目的とする光学素子の形状に応じて、例えばファイバ状、ロッド状、棒状、円板状、レンズ形状、板状、フィルム状の形状に成形した後、目的とする光学素子の屈折率分布を有するように紫外線または可視光を照射（フォトブリーチング）する。これによって、目的とする光学素子が得られる。あるいは、フォトブリーチングを起こし得る原子団を有する材料を、目的とする光学素子の屈折率分布を有するように紫外線または可視光を照射（フォトブリーチング）した後、目的とする光学素子の形状に成形する。これによっても、目的とする光学素子が得られる。

【0035】本発明は、屈折率の制御に、量子化学的現

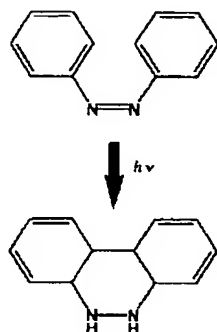
(7)

象に基づくフォトブリーチングを利用した点に特徴がある。フォトブリーチングは、色素に紫外線や可視光を照射することにより生じる褪色現象として知られている。

例えば、

【0036】

【化1】



$$\frac{\partial I(\lambda_n, z, t)}{\partial z} = - \sum_{i=1}^n \alpha_i(\lambda_n, z, t) I(\lambda_n, z, t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \alpha_i(\lambda_n, z, t)}{\partial t} = -k_i(\lambda, \lambda_n, T, t, F) \alpha_i(\lambda_n, z, t) I(\lambda_n, z, t) \quad (3)$$

$\alpha_i(\lambda_n, z, t)$ は i 成分の吸収係数

$k_i(\lambda, \lambda_n, T, t, F)$ は i 成分の量子収率及び新しい吸収スペクトル

λ_n はブリーチング波長

T はブリーチング温度

t はブリーチング時間

z は物質の表面からの光線の入射深度

F はガス(例えば酸素など)流量

$I(\lambda_n, z, t)$ はブリーチング照射光強度

【0040】従って、物質の吸光係数は、ブリーチング時間、温度、照射光強度、波長などの関数となる。従って、ブリーチング条件を変えることにより物質の吸光度を制御できる。一方、屈折率変化と吸光係数とは式

* (4) の関係を持っている。

【0041】

【数2】

$$\Delta n(\lambda_n, z, t) = \frac{c}{n} P \int_0^\infty \frac{\Delta \alpha(\lambda, z, t)}{\lambda_n^2 - \lambda^2} d\lambda \quad (4)$$

$\Delta \alpha$ は吸収係数の変化量

P は $\lambda_n - \lambda$ を除くことを意味する

【0042】従って、フォトブリーチングを起こすことにより、吸光係数 α 及び λ_{max} 等の変化と連動して屈折率は小さくなる。よって、ブリーチング条件(照射光の波長や強度、照射時間、照射位置、温度)を選択することにより半径 r の二乗で変化する屈折率分布を得るこ

とが可能である。すなわち、屈折率が中心位置から外側に向かって二次関数的に減少〔式(1)を満足〕する光学材料を得ることが出来る。

【0043】ところで、均一に重合したロッドを回転させながら紫外線(又は、可視光)を照射し、その後、延

(8)

13

伸によってファイバ化することにより光ファイバが得られる。従って、極めて簡単に光ファイバが得られる。又、相分離が起きることもないので、光散乱が少なく、透明度が向上などの利点がある。又、重合した後、精製することにより、重合開始剤やゲル成分及び未反応モノマなどを除去することも出来る。従って、光学的品質及び力学的強度の向上が図れる。更には、押出機、紫外線照射装置、延伸機を用いることにより、特にこれらが結合された装置を用いることにより長い屈折率分布型光ファイバを簡単に作製できる。

【0044】フォトリチングに用いる光源としては、150～600nmの波長の光を発する炭素アーク灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、レーザ光などが挙げられる。

【0045】

【実施例1】フォトリチング条件と屈折率との関係を把握することは大事である。その為、次の予備実験を行った。先ず、PMMAを合成した。そして、20g (199.8mmol)のPMMAをテトラヒドロフラン (THF) に溶かした。次いで、5g (33.8mmol)の無水フタル酸を均一に混ぜた。この混合溶液を用いて、キャスト法により10 μ m厚のサンプル (薄膜) を製作した。

【0046】そして、図2に示す光照射 (フォトリチング) 装置を用いて、前記サンプルに光を照射した。照射時のサンプル温度は50℃、100℃である。照射光の波長 λ は0.33 μ m、0.43 μ m、0.53 μ mである。光源の出力は70mW/cm²である。照射時間は400秒、800秒、1200秒である。尚、図2中、1は光源、2、6はミラー、3、4はレンズ、5はフィルタ、7はサンプル、8は台である。

【0047】この光照射したサンプル7について屈折率を調べたので、図3～図8 (縦軸は屈折率の差 Δn 、横軸は表面からの深さ) に示す。図3は、照射時のサンプル温度が50℃、波長 λ が0.33 μ mの場合の屈折率分布を示す。図3中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。

【0048】図4は、照射時のサンプル温度が100℃、波長 λ が0.33 μ mの場合の屈折率分布を示す。図4中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。図5は、照射時のサンプル温度が50℃、波長 λ が0.43 μ mの場合の屈折率分布を示す。図5中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。

【0049】図6は、照射時のサンプル温度が100℃、波長 λ が0.43 μ mの場合の屈折率分布を示す。図6中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400

14

秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。図7は、照射時のサンプル温度が50℃、波長 λ が0.53 μ mの場合の屈折率分布を示す。図7中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。

【0050】図8は、照射時のサンプル温度が100℃、波長 λ が0.53 μ mの場合の屈折率分布を示す。図8中、1は照射時間が0秒、2は照射時間が400秒、3は照射時間が800秒、4は照射時間が1200秒である。図3～図8から次のことが判る。

(1) いずれの場合でも、サンプルの正面 (表面、光の入射面) からサンプルの裏面に向かって、屈折率が連続に変化している。そして、サンプルの表面 (深さ0) では屈折率が最小である。又、回帰分析によれば、屈折率分布のプロファイルは式 (1) に近似したものである。

(2) 照射光の波長が短いほど、屈折率の変化が大きい。逆に、照射光の波長が長くなるほど、屈折率の変化が小さい。

(3) 照射時の温度が高いほど、フォトリチングの進行が速い。温度が低いと、フォトリチングの進行は遅い。

(4) 屈折率の変化と照射時間とは一次式の関係ではないが、照射時間が長くなるほど屈折率の変化が大きくなる。

【0051】従って、本発明では、光照射を施す条件は次のようにすることが好ましい。温度は高い程、リチングの進行が速い。しかし、ガラス転移温度 T_g を大きく越えた高すぎる温度では、材料の物理的特性の低下が考えられるから、 $T_g - 55^\circ\text{C} \sim T_g + 55^\circ\text{C}$ とする。照射光の波長は0.2 μ m～0.4 μ mのものとした。もっと短波長の光を用いると、フォトリチングの進行が速くなる。しかし、その場合、多くの結合が切断される為、ポリマのダメージが大きくなる。従って、0.2 μ m以上の波長のものを用いるのが好ましい。

【0052】照射光の強度を高くするほどフォトリチングの進行が速い。例えば、照射光の強度を10倍にすると、同じ深度までのフォトリチング所要時間は10分の1までに短縮できる。しかし、余りにも高いエネルギーの為、多くの結合が切断される。かつ、余計な光反応 (例えば、分解、脱離など) が起こり易くなる。従って、5～700mW/cm²程度の光源が望ましい。

【0053】尚、本実施例で示した如く、フォトリチングを起こし得る原子団 (基) は化学的に固定 (結合) されていなくても良い。しかし、化学的に固定されていない場合には、性能の長期安定性に問題が考えられる。従って、実施例2～実施例4では、フォトリチングを起こし得る原子団 (基) をポリマの主鎖や側鎖に

(9)

15

持たせるようにした。

【0054】

【実施例2】トロボロン15.0g(123.3mmφ1)、トリエチルアミン12.5g(123.3mmφ1)、THF80mlを500mlの4口フラスコに入れて攪拌しながら、メタクリル酸クロリド13.3g(127.2mmφ1)を滴下した。そして、一晚攪拌した後、抽出し、カラムで精製した。

【0055】得たエステルモノマ8gとメタクリル酸メチル25gと重合開始剤AIBN30mgとを封管用アンプルに入れ、65℃で24時間かけて重合させた。得られたロッドを取り出し、両端をカットした。このロッドを図2の光照射(フォトリージング)装置に装着した。そして、ロッドを回転数1000rpmで回転させながら、波長が300nmの光をロッド周側面から照射した。尚、光源の強さは70mW/cm²である。又、光源は150~600nmの波長の光を発する高圧水銀灯であるが、フィルタにより300nmの波長の光のみが照射される。照射時の温度は100℃である。

【0056】この光照射されたロッドを円筒型加熱筒内にセットし、間接加熱を行いながら熱延伸により直径0.8mmの光ファイバを得た。この光ファイバは透明であった。得られた光ファイバの屈折率分布を図9に示す。この屈折率分布を最小自乗法により調べた結果、式(1)に近似するものであった。

【0057】尚、光照射量は軸芯(中心)からの距離rが同じであれば同じである。そして、表面(周側面)から中心部に向けての光照射量は順に少なくなり、フォトリージングによる屈折率の変化が少なく、中心側ほど屈折率が高い。尚、透明なプラスチックロッドを熱延伸によりファイバ状にしてから、光照射しても良い。しかし、大きな径のロッドを光照射した後、延伸してファイバ状にする方が製造の効率から有利である。

【0058】

【実施例3】実施例2と同じようにして3-ヒドロキシフタル酸無水物を側鎖にもつPMA系のポリマを得た。ヒドロキシフタル酸無水物とMAとの割合は20:100(重量比)である。このポリマを再沈によって精製した。

【0059】次に、この精製ポリマをTHFに溶かし、キャスト法で厚さ0.5mm、直径3cmの円形試料を作製した。そして、図10の装置に装着し、波長が250nmの紫外光を照射した。尚、図10中、11は光源、12、13はレンズ、14は絞り機構、15はフィルタ、16はサンプル、17はモータである。光源11の強さは700mW/cm²である。照射時の温度は90℃である。絞り機構14を1mm/minの速さで開いたところ、中心部と周辺部との屈折率差は約0.015であった。

【0060】このものは近眼用のレンズとして使える。

16

又、この材料の中心部を削ったところ更に強い凹レンズとなった。そして、従来のレンズより厚みを薄く出来た。すなわち、中心部から周辺部への照射時間の減少に伴い、フォトリージングの進行程度が相対的に変わるから、屈折率分布が生じる。尚、厚み方向に均一的な屈折率にする必要がある為、照射光の強度を強くした。

【0061】尚、屈折率分布の程度は絞り機構14の開口速度を調整することで制御できる。又、絞り機構14の代わりに光散乱板を用いても良い。

【0062】

【実施例4】図10の絞り機構14の代わりに、例えば黒い風船24を徐々に膨らませていく装置(図11)を用いた。風船24の膨らみ速度は吹き込むガス流量により制御される。ガス流量はマスフローコントローラ25を使って5CCM~500CCMの範囲内で自由に調整できる。

【0063】このようにしてサンプル16にフォトリージングを起こさせると、中心部から周辺部に向かって照射時間は次第に長くなるので、中心部の屈折率が高く、周辺部の屈折率が低くなる。従って、得られたものは凸レンズとなる。この場合、周辺部を削ることにより、薄型で、焦点距離が短い凸レンズを作製できる。

【0064】実施例2で合成したポリマを用い、ガラス基板にキャスト法で膜厚0.3mm、直径3.5cmの膜を作製した。次に、これを図11の装置にセットし、波長が250nmの紫外光を照射した。尚、光源の強さは700mW/cm²である。照射時の温度は90℃である。風船24の膨らみ速度を制御するガスの流量は30CCMである。得られたサンプル16の中心部と周辺部との屈折率差は約0.014であり、凸レンズである。

【0065】

【実施例5】図11の装置の代わりに、図12に示す如く、滑塊26を移動可能に設けた照射装置を用いても同様な凸レンズが得られる。すなわち、滑塊26を、図12中、左右方向に移動させることによって、サンプル16の、図12中、上下方向における位置によって照射量が変動し、これによって屈折率分布型の凸レンズが得られる。

【0066】又、図13や図14に示す如く的光照射装置を用いれば、対応した屈折率分布を有するものが得られる。尚、27は光散乱板である。又、図15に示す如く、照射光を絞り、これを相対的に走査することによって、屈折率がパルス状に変化した屈折率分布型光学材料を得ることが出来る。又、図16に示す装置を用いれば、屈折率が同心円状に変化(半径方向においてパルス状に変化)した屈折率分布型光学材料を得ることが出来る。

【0067】

【発明の効果】透明性が高い屈折率分布型の光学材料が

(10)

17

簡単に得られる。特に、接続が容易な大口径で、高密度通信に対応できる屈折率分布型プラスチック光ファイバが簡単に得られる。又、次世代液晶ディスプレイに使用されるマイクロレンズアレイが簡単に得られる。又、複写機、レーザープリンタやファクシミリなどに利用される次世代の読み取りレンズが簡単に得られる。又、近眼、老眼、遠近両用レンズ（眼鏡用のレンズやコンタクトレンズ）、或いは光集束、光発散プラスチックレンズが簡単に得られる。

【図面の簡単な説明】

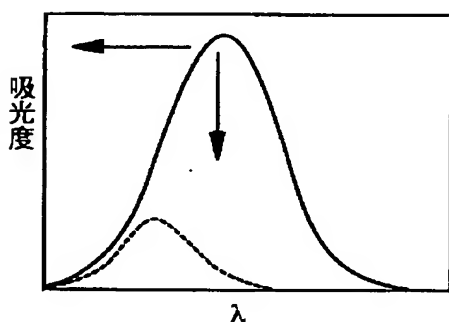
【図1】光照射（フォトリソング）によるUVスペクトルの変化を示すグラフ

【図2】光照射（フォトリソング）装置

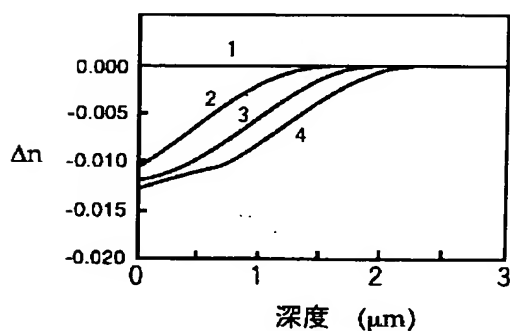
【図3】屈折率分布を示すグラフ

【図4】屈折率分布を示すグラフ

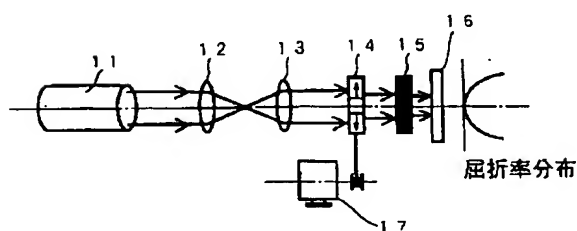
【図1】



【図3】



【図10】



18

【図5】屈折率分布を示すグラフ

【図6】屈折率分布を示すグラフ

【図7】屈折率分布を示すグラフ

【図8】屈折率分布を示すグラフ

【図9】屈折率分布を示すグラフ

【図10】光照射（フォトリソング）装置

【図11】光照射（フォトリソング）装置

【図12】光照射（フォトリソング）装置

【図13】光照射（フォトリソング）装置

【図14】光照射（フォトリソング）装置

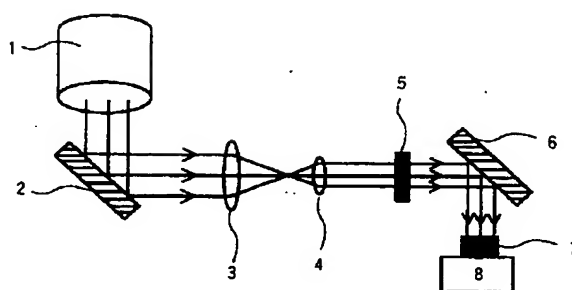
【図15】光照射（フォトリソング）装置

【図16】光照射（フォトリソング）装置

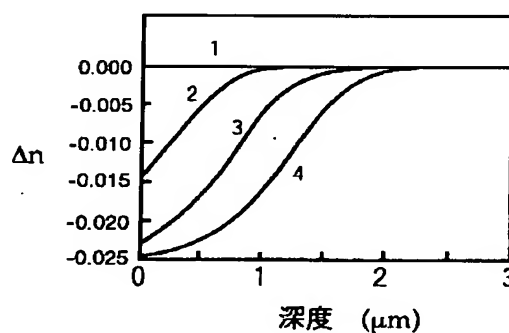
【図17】光ファイバの説明図

【図18】光ファイバの説明図

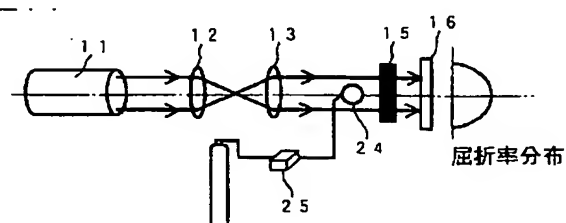
【図2】



【図4】

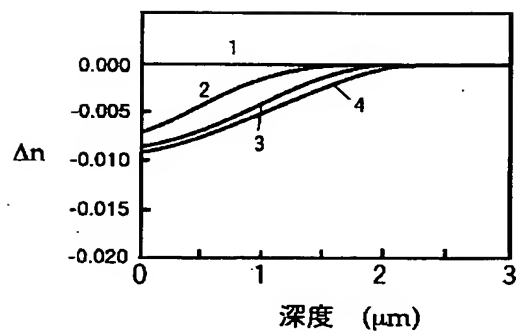


【図11】

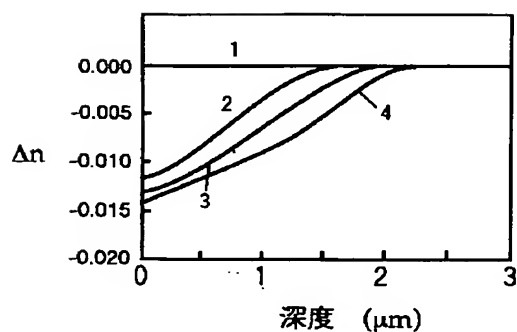


(11)

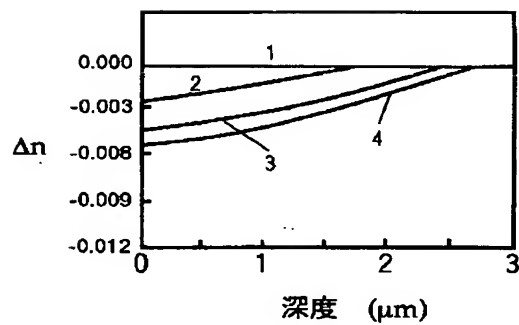
【図5】



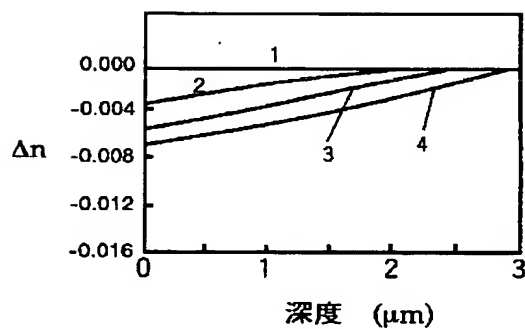
【図6】



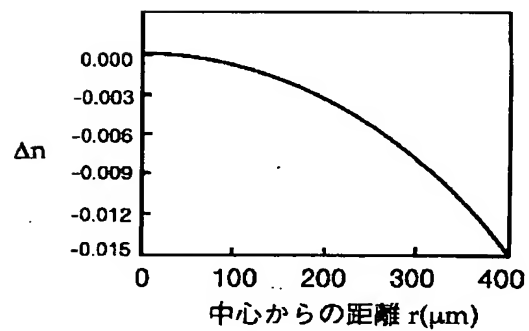
【図7】



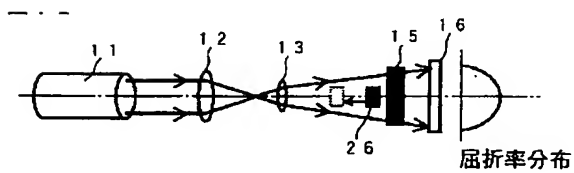
【図8】



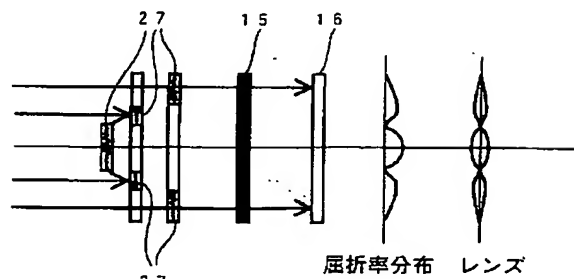
【図9】



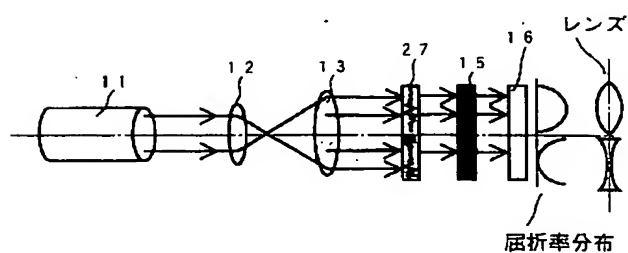
【図12】



【図14】

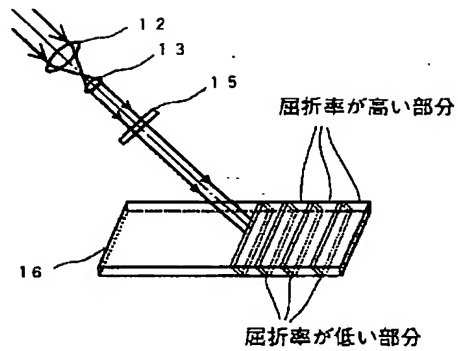


【図13】

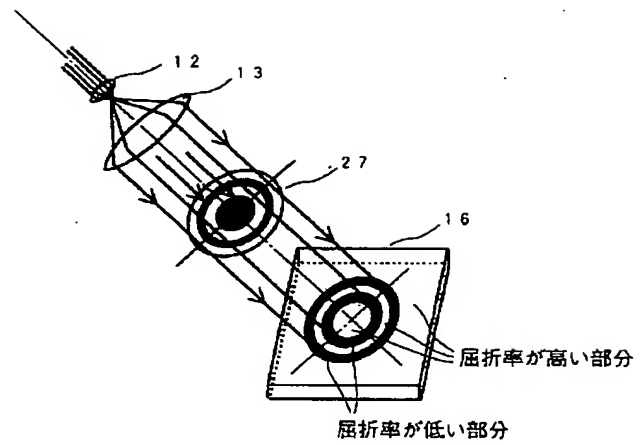


(12)

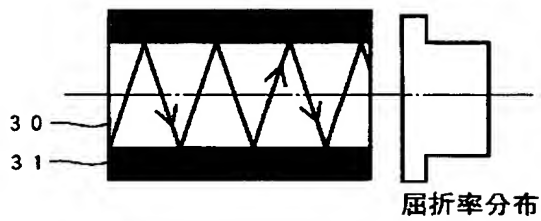
【図15】



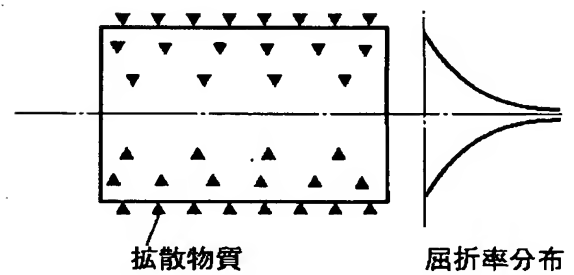
【図16】



【図17】



【図18】



【手続補正書】

【提出日】平成7年12月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】

【数1】

(13)

$$\frac{\partial I(\lambda_s, z, t)}{\partial z} = - \sum_{i=1}^n \alpha_i(\lambda_s, z, t) I(\lambda_s, z, t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \alpha_i(\lambda, z, t)}{\partial t} = - \int k_i(\lambda, \lambda_s, T, t, F) \alpha_i(\lambda_s, z, t) I(\lambda_s, z, t) d\lambda_s \quad (3)$$

$\alpha_i(\lambda_s, z, t)$ は i 成分の吸収係数

$k_i(\lambda, \lambda_s, T, t, F)$ は i 成分の量子収率及び新しい吸収スペクトル

λ_s はブリーチング波長

T はブリーチング温度

t はブリーチング時間

z は物質の表面からの光線の入射深度

F はガス(例えば酸素など)流量

$I(\lambda_s, z, t)$ はブリーチング照射光強度

【手続補正2】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0041】

【補正対象項目名】0041

【数2】

【補正方法】変更

$$\Delta \alpha(\lambda_s, z, t) = \frac{c}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Delta \alpha(\lambda, z, t)}{\lambda_s^2 - \lambda^2} d\lambda \quad (4)$$

$\Delta \alpha$ は吸収係数の変化量

P は $\lambda_s = \lambda$ を除くことを意味する

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 6/12

G 0 2 B 6/18

6/18

6/12

N

(72) 発明者 町田 英明

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

株式会社トリケミカル研究所内

(72) 発明者 梁 傳信

山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217

株式会社トリケミカル研究所内